Ueber die

# Konstitution der sogenannten „Carbizine".

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

VON DER PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT ZU BERLIN

GENEHMIGT

UND

NEBST DEN BEIGEFÜGTEN THESEN

ÖFFENTLICH ZU VERTHEIDIGEN

am 8. August 1890

von

**Felix Kuh**

aus Berlin.

**OPPONENTEN:**

Hr. Cand. phil. Thilo.
- Cand. phil. Dreger.
- Stud. med. Citron.

BERLIN.

Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke).

Linienstrasse 158.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535701_0166

Dem

**Andenken meiner Eltern**

in

liebevollster Erinnerung.

# Theoretischer Theil.

Nach den Anschauungen, welche von Le Bel und van t'Hoff über die räumliche Lagerung der Atome begründet worden sind, muss es möglich sein, aus dem Winkel, den die Valenzen der einzelnen Kohlenstoffatome mit einander bilden, einen Schluss zu ziehen auf die Leichtigkeit der Entstehung und die Beständigkeit chemischer Verbindungen. Dieser Gedanke ist zum ersten Male von Baeyer in seinen Arbeiten über die Constitution des Benzols[1]) ausgesprochen worden und hat bald die gebührende Anerkennung gefunden[2]). Ausgehend von der Vorstellung, dass das Kohlenstoffatom als ein der Kugel einbeschriebenes Tetraeder zu denken sei, hat Baeyer den Sätzen über die Stereochemie folgende These hinzugefügt: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffs wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden und welche miteinander einen Winkel von 109° 28′ aus-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. XVIII, 2277.
[2]) V. Meyer, Ber. XXIII, 579.

machen.“ Für diese Theorie hat Wislicenus[3]) eine sehr bemerkenswerthe Einschränkung geliefert. Er macht nämlich darauf aufmerksam, dass die Uebereinstimmung der vier Anlagerungsstellen mit den Ecken des einer Kugel eingeschriebenen, regulären Tetraeders nur dann stattfindet, wenn die angelagerten einfachen oder zusammengesetzten Radicale vollkommen gleichartig sind, wie beim Grubengase $CH_4$ oder dem Perchlormethan $CCl_4$. Ist aber etwa an die eine Valenz des Kohlenstoffes Chlor, an die anderen drei Wasserstoff gebunden ($CH_3Cl$), so werden die drei mit Wasserstoff gesättigten Valenzen das Bestreben zeigen, sich der vierten mit dem Chlor verbundenen zu nähern; denn die Affinität der Wasserstoffe zum Chlor muss als grösser angenommen werden, als die der Wasserstoffe untereinander. Das unter dieser Tendenz entstehende Gebilde ist nicht mehr das reguläre Tetraeder, sondern eine stumpfe dreiseitige Pyramide. Steigt aber die Zahl der Arten verschiedener Elemente und nimmt vor Allem die Differenz in der Affinitätsstärke zwischen den einzelnen Gliedern zu, so entstehen sehr complicirte Figuren, die mit dem regulären Tetraeder nicht mehr die geringste Aehnlichkeit haben.

Der Einwand von Wislicenus hat zunächst für alle offenen Kohlenstoffverbindungen Berechtigung. Viel günstiger steht es aber um die Baeyer'sche

---

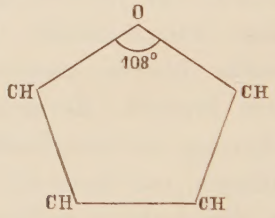
[3]) J. Wislicenus, über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen. Leipzig 1889, p. 75.

Theorie, wenn man nur ringförmig geschlossene Moleküle in Betracht zieht. Hier sind offenbar zwei Fälle zu unterscheiden; entweder die Glieder der geschlossenen Ringkette werden nur von Kohlenstoffatomen gebildet, oder sie bestehen aus Kohlenstoff und anderen Elementen, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff.

Für nur aus Kohlenstoff bestehende Ringe hat Baeyer selbst seine Theorie weiter ausgeführt. Alle Verbindungen ringförmiger Anordnung werden sich leicht bilden und äusserst beständig sein, wenn der Winkel, den die Valenzen des Kohlenstoffs mit einander bilden, dem Werthe von 109° 28′ nahe kommt, d. h. wenn der Valenzenwinkel bei der Ringschliessung erhalten bleiben kann und keine Beugung zu erfahren braucht. Am deutlichsten erklärt sich seine Anschauung aus dem Verhalten der Polymethylenverbindungen, von ihnen ist das Dimethylen, als welches man das Aethylen auffassen kann, durch seine grosse Unbeständigkeit gegen Halogene und Jodwasserstoffsäure ausgezeichnet; in ihm sind die Valenzen parallel zu einander gebogen, so dass eine starke Spannung vorhanden ist, die den Körper unbeständig macht. Dauerhafter sind das Tri- und Tetramethylen, am beständigsten das Penta- und Hexamethylen mit ihren Derivaten; in ihnen beträgt der Valenzenwinkel nahezu 109°, beim Pentamethylen, dem regulären Fünfeck ist er 108°. Es darf daher nicht Wunder nehmen, dass die Bildung der fünf- und sechsgliedrigen Ringe so leicht erfolgt, und dass

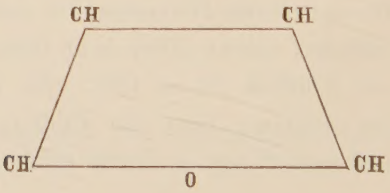
es so schwer und oft garnicht möglich ist, sie zu sprengen.

Etwas verwickelter liegt die Sache im zweiten Fall, nämlich bei solchen Ringen, in denen die Kohlenstoffkette durch fremde Elemente unterbrochen ist. Es könnte, analog dem Gedanken von Wislicenus auch hier so scheinen, als ob eine Verschiedenheit der Affinitäten und das daraus folgende Bestreben der einzelnen Atome, sich anderen als den benachbarten zu nähern, Anlass werden könnte zu regellosen und vorläufig jeder Berechnung unzugänglichen Gebilden. Man denke z. B. an das Furfuran; es




(reguläres Fünfeck)

wäre möglich, dass die grosse Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Kohlenstoff Ursache einer Verschiebung würde. In diesem Falle würden wir nicht mehr ein reguläres Polygon erhalten, sondern etwa diese Figur:



Die Erfahrung aber hat diese Besorgniss nicht gerechtfertigt. Zunächst kann man anführen, dass die Ringbildung überhaupt durch Einflüsse der Affinität nicht gehindert oder beschränkt zu werden scheint. So werden die Anhydride der Bernsteinsäure und Fumarsäure durch die Ringschliessung gezwungen, in der unbegünstigten Figuration zu beharren; in ihnen sind die Reste der Carboxylgruppen, die sich garnicht anziehen, einander benachbart.

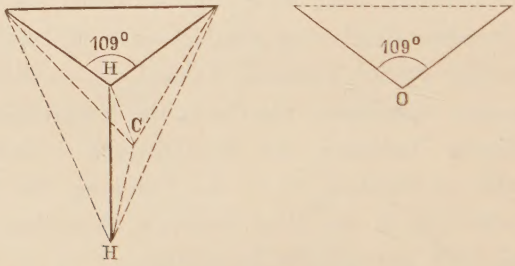
Was sodann die Betheiligung des Stickstoffs an der Ringbildung betrifft, so hat V. Meyer[4]) sich ausdrücklich zu den Darlegungen von Hantzsch und Werner bekannt, nach denen die Valenzen des Stickstoffs in allen ringförmig geschlossenen Molekülen — im Pyridin, Pyrrol, Pyrazol, Thiazol etc. — dieselben Richtungen annehmen, wie die an der Ringschliessung betheiligten Valenzen des Kohlenstoffs. Man hat sich also zu denken, dass die Valenzen des Stickstoffs, die sich in den Ring einfügen, denselben Winkel von 109° miteinander ausmachen.

Ueber die Stereochemie des Sauerstoffs und Schwefels ist noch wenig bekannt. Wenn man aber die Leichtigkeit betrachtet, mit der sich diese Elemente an der Ringschliessung und auch gerade an Fünf- und Sechsringen betheiligen, wie beim Furfuran, Thiophen, bei den Anhydriden zweibasischer Säuren und Thiosäuren, beim Diäthylenoxyd und zahllosen anderen Verbindungen, so darf man wohl

---

[4]) Ber. XXIII, 612.

auf eine Analogie ihres Verhaltens mit dem des Kohlenstoffs schliessen. Arnold König[5]) hat ausserdem ausdrücklich darauf hingewiesen, dass ein Sauerstoff oder Schwefelatom gerade den Platz einer Methylengruppe auszufüllen vermag. Im Anschluss an die Theorien von Wislicenus stellt er sich zwischen den Angriffspunkten der beiden Valenzen des Sauerstoffs dieselbe Entfernung vor, wie zwischen denjenigen der Methylengruppe; d. h. dieselben liegen auf den Endpunkten einer geraden Linie, die ungefähr so lang ist, wie die Tetraederkante des Kohlenstoffs. Die Figur wird das Gesagte veranschaulichen:




Es ist daher wohl möglich, dass ein Ring aus vier Atomen Kohlenstoff und einem Atom Sauerstoff ein reguläres Fünfeck darstellt.

Die bisherige Betrachtung hat zweierlei ergeben; sie hat gelehrt, dass die Natur des Kohlenstoffs zur Bildung von Fünf- und Sechs-Ringen drängt; und sie hat es zweitens wahrscheinlich gemacht, dass die Atome des Stickstoffs und Sauerstoffs sich ganz so

[5]) Inaug.-Dissert. Leipzig 1889.

wie der Kohlenstoff selbst verhalten können, wenn ihnen die Möglichkeit einer Ringbildung geboten wird. In diesem Falle gehen also ihre Valenzen unter demselben Winkel auseinander wie die des Kohlenstoffs. Mithin kommt bei solchen Verbindungen ebenfalls die Baeyer'sche Theorie ohne Einschränkung zur Geltung. Während also im Methylamin als einer offenen Verbindung die Kohlenstoffvalenzen wahrscheinlich nicht mehr den Winkel von $109^0$ ausmachen, kann in eine ringförmige Verbindung Stickstoff eintreten, ohne dass der Winkel sich ändert, im Gegentheil richten sich die Valenzen des Stickstoffs unter derselben Neigung gegeneinander.

Die wesentlichste Stütze für diese Hypothese bilden natürlich die zahlreichen fünf- und sechsgliedrigen Ringe, welche ein fremdes Element[6]) enthalten. Von besonderem Interesse aber wird es sein, diejenigen Körper zu betrachten, welche nicht nur ein Atom eines fremdes Elementes, sondern zwei oder drei Atome verschiedener Art in sich schliessen.

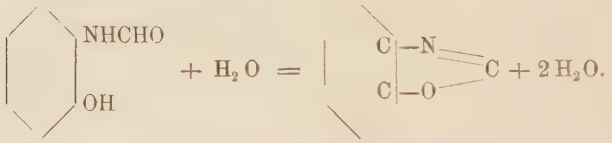
Aus ihrer grossen Zahl, der leichten Entstehungsweise und ihrer grossen Beständigkeit geht es mit voller Wahrscheinlichkeit hervor, dass hier die grossen Affinitätsdifferenzen ohne Einfluss geblieben sind, dass vielmehr die Baeyer'sche Theorie volle Geltung behält.

---

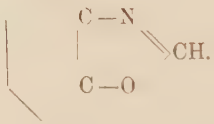
[6]) Es ist selbstverständlich, dass es sich nur um die im Ringe selbst stehenden Atome handelt.

Ueberblicken wir die Hauptrepräsentanten solcher fünf- und sechsgliedriger Ringe, welche zugleich Stickstoff und Sauerstoff oder Schwefel enthalten.

Das älteste Beispiel sind die fünfgliedrigen Ringe der Anhydrobasen, die mit der grössten Leichtigkeit aus den Amidophenolen durch Wasseraustritt entstehen. Vor Allem die Säurederivate der o-Amidophenole gehen schon bei blossem Kochen mit Wasser in die Anhydroderivate über.



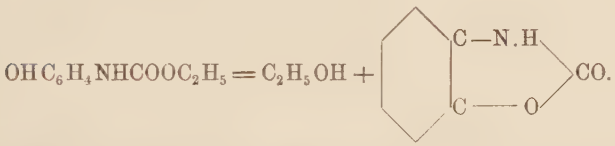

Die so gebildeten Anhydroderivate, die sich wie schwache Basen verhalten, sind nun äusserst fest und widerstandsfähig geworden. Erst beim Kochen mit ganz concentrirten Säuren spalten sie sich wieder in die Amidophenole und die betreffenden organischen Säuren. Auch auf andere Weise geht die Ringschliessung leicht vor sich[7]). Erhitzt man Ameisensäure und o-Amidophenol, so bildet sich leicht Methenylamidophenol.



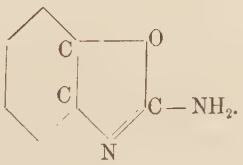

[7]) Ladenburg, Ber. X, 1124.

Ebenso sind natürlich auch die höheren Homologen, das Aethemylamidophenol etc., erhältlich. An diese Gruppe schliesst sich das Oxycarbanil

an mit einer grossen Zahl von Derivaten, die sich sämmtlich durch rasche Bildung und grosse Beständigkeit auszeichnen[8]). Die Entstehung des Oxycarbanils bei der Destillation von Oxyphenylurethan veranschaulicht folgende Gleichung:



Einen interessanten Fünfring stellt weiterhin der von Bendix[9]) gefundene Phenylenharnstoff dar; er entsteht aus Oxyphenylthioharnstoff durch Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd und hat die Zusammensetzung:



---

[8]) Beilstein, Lehrb. II, p. 459.
Bender, Ber. XIX, 2269.

[9]) Ber. XI, 2264.

Diese Verbindung ist deshalb für uns von besonderem Interesse, weil sie zu der in den letzten Jahren eingehend studirten Körperklasse der Azole gerechnet werden kann.

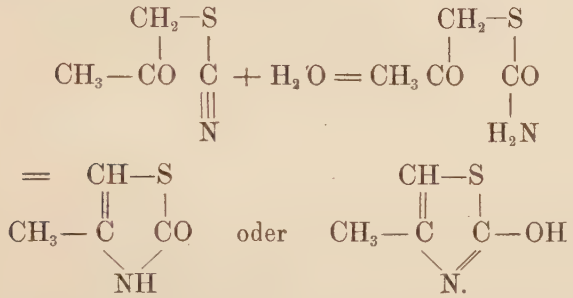
Mit diesem Namen hat Hantzsch[10]) alle diejenigen stickstoffhaltigen Verbindungen belegt, in welchen eine Doppel-Methingruppe $(C.H)_2$ durch ein anderes zweiwerthiges Radical oder Element ersetzt ist. Sie alle enthalten einen fünfgliedrigen Ring vom allgemeinen Typus:

Hierin bedeuten $\alpha$ und $\beta$ zwei Methingruppen; $\mu$, die dritte Methingruppe, ist darum besonders bezeichnet, weil sie zwischen dem fremdartigen Element und dem Stickstoffatom steht. Diese Bezeichnung wurde von Hantzsch aus dem Grunde gewählt, weil es sich feststellen lässt, dass die Derivate der Mesostellung eine wesentlich andere Natur haben, als die der $\alpha$- und $\beta$-Stellung, und zwar liegt der Unterschied in der Aehnlichkeit oder Unähnlichkeit der Körper mit den entsprechenden Pyridinderivaten. Das $\alpha$-Methylthiazol entspricht genau dem $\alpha$-Methylpyridin: für das $\mu$-Methylthiazol findet sich dagegen keine Analogie.

[10]) A. Hantzsch, Ann. 249, 1.
Widmann Journ. pr. Chem. (2) 38, 135.

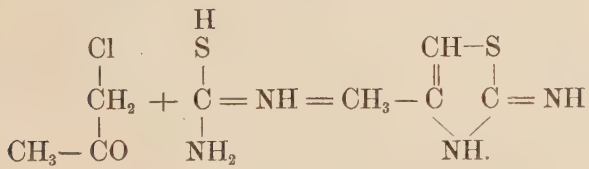
Hantzsch hat eine sehr grosse Zahl von Thiazolen dargestellt, die alle der Form entsprechen:

Er erhielt zunächst eine Reihe von $\mu$-Oxythiazolen durch Umlagerung von Sulfocyanketonen; die Reaktion vollzieht sich in zwei Phasen:

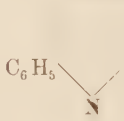


Gerade dieser Vorgang liefert den Beweis, wie leicht sich eine derartige Ringbildung vollzieht.

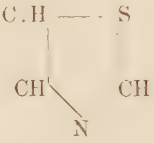
Ferner gelang es, Amido- und Imidothiazole durch einfache Condensation von Thioharnstoff mit $\alpha$-Halogenketonen zu erhalten. Der Vorgang wird durch die Gleichung wiedergegeben.



Aus der grossen Menge hierhergehöriger Verbindungen mögen nur noch einige hervorgehoben werden; so ist z. B. das Phenylthiazol



durch Destillation des Phenyloxythiazols mit Zinkstaub erhalten worden. Popp[11]) hat auch das eigentliche Thiazol



dargestellt und zwar erhielt er es durch Behandeln von Amidothiazol mit salpetriger Säure.

Auf einem ganz anderen Wege durch Digestion von Thioharnstoffen mit Aethylenbromid, ist auch Förster[12]) kürzlich zu einer Reihe von Thiazolderivaten gelangt.

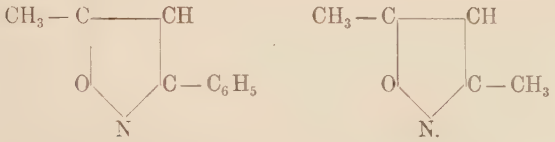
Das chemische Verhalten der Thiazole bringt dieselben in nahe Beziehung zu den Pyridinen, während sie sich vom Thiophen weit unterscheiden. Es ist daher ersichtlich, dass, wenn Schwefel und Stickstoff gleichzeitig in den Benzolkern eintreten, alle Ver-

[11]) Ann. 250, 274.

[12]) Inaug.-Dissert. Berlin 1888.

änderungen auf Rechnung des Stickstoffs zu schreiben sind. Der Thiazolring ist überaus fest, selbst gegen concentrirte Salpetersäure in der Hitze ist er unempfindlich.

Für diejenigen Körper, in denen derselbe Ring anzunehmen ist, mit dem einzigen Unterschiede, dass in ihnen das Stickstoff- und Sauerstoff- resp. Schwefelatom benachbart sind, hat Hantzsch den Namen Isazole vorgeschlagen. L. Claison und O. Lowmann[13]) entdeckten Verbindungen dieser Art und benannten sie Monazole



Dieselben wurden leicht durch Einwirkung von Hydroxylamin auf ein $\beta$-Diketon erhalten.

Ebenfalls den Thiazolen nah verwandte Körper hat Gabriel aufgefunden[14]); er entdeckte, dass sich Allylthioharnstoff mit der grössten Leichtigkeit durch Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure in eine isomere Base umlagert, die er Propylen-$\psi$-thioharnstoff nannte. Man erhält das Bromhydrat nach einer Reaction, die sich in zwei Phasen abspielt:

---

[13]) Ber. XXI, 1149.
[14]) Ber. XXII, 2984.

I. $CH_2 = CH$ $+ HBr$

$CH_2 - NH - CS - NH_2$

$= CH_3 CH Br$

$CH_2 - NH - CS - NH_2.$

II. $CH_3 CH Br$

$CH_2 - NH - CS - NH_2$

$= CH_3 CH - S$ — $CNH H Br.$

$CH_2 - NH$

Von B. Prager[15]) sind darauf eine Anzahl solcher Derivate von aromatischen und gemischten Harnstoffen dargestellt worden.

Zu den Derivaten des Thioharnstoffes mit derartiger Ringbildung gehört auch das Sulfohydantoin:

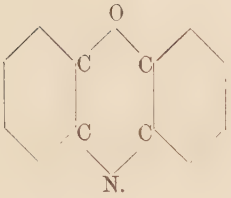
$HN - C$ — $NH - CO$

$S - CH_2.$

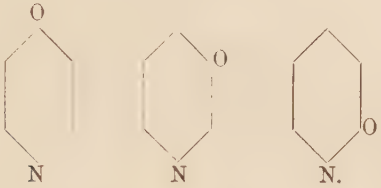
Sechsgliedrige Ringe, welche sowohl Sauerstoff als Stickstoff enthalten, hat Bernthsen[16]) aufgefunden und als Azoxine bezeichnet. Ihr Hauptvertreter ist das Phenazoxin:

[15]) Ber. XXII, 2991

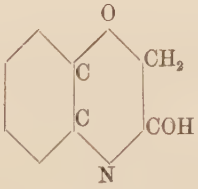
[16]) Ber. XX, 942.




Sie zerfallen in drei Gruppen, die durch die Schemata dargestellt werden:



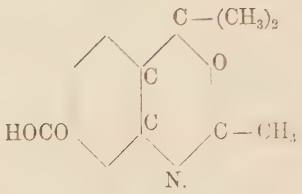

Derivaten dieser Substanzen begegnet man in ganz anderen Körperklassen, wo sie auf den verschiedensten ganz abweichenden Wegen erhalten worden sind; dahin gehört z. B. die Anhydro-o-Amidophenylglycolsäure[17]):



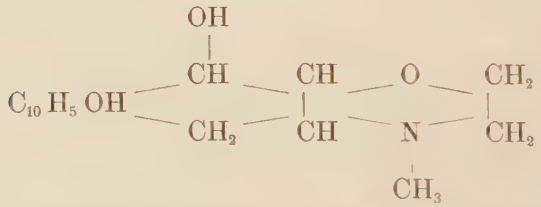

und die Methylcumazonsäure[18]).

---

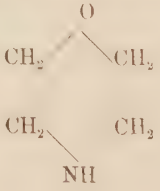
[17]) Fritzsche Journ. pr. chem. XX, 1942.
[18]) Widmann, Ber. XVI, 2577.




Ringe von ähnlicher Constitution sind durch die Arbeiten von Knorr[19]) über das Morphium zu grösserem Interesse gelangt. Nach seiner Auffassung über die Constitution dieses Alkaloids ist in demselben ebenfalls ein sechsgliedriger sauerstoff- und stickstoffhaltiger Ring vorhanden, der sogenannte Oxazinring: die Formel des Morphiums stellt sich in folgender Weise dar:



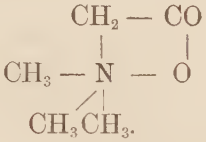

Es ist Knorr auch gelungen, diesen Ring zu isoliren und auf synthetischem Wege darzustellen. Durch Erhitzen von Dioxyäthylamin mit Salzsäure im Einschlussrohr auf 100° gelangte er zu dem Körper:



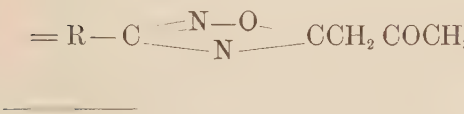

[19]) Ber. XXII, 2081.

den er als Morpholin bezeichnet hat. Auch das Methyl- und Phenylderivat dieser Verbindung sind erhalten worden.

Die Bildung eines solchen Ringes in einem Pflanzenkörper erinnert daran, dass auch in der Runkelrübe ein viergliedriger Ring, der Sauerstoff und Stickstoff enthält, vorkommt, das Trimethylglycocoll oder Betain:



Es lassen sich aber sogar fünfgliedrige Ringe anführen, in denen nur noch zwei Kohlenstoffe existiren, während die andern drei Stellen durch zwei Stickstoffatome und ein Sauerstoff- resp. Schwefelatom besetzt sind, gewiss ein Beweis, wie sehr diese anderen Elemente befähigt sind, die räumliche Anordnung des Kohlenstoffs nachzuahmen. In diese Gruppe gehören zunächst die Azoxime, über welche Tiemann[20]) gearbeitet hat. Lässt man auf Amidoxime Acetessigester einwirken, so tritt folgende allgemein gültige Gleichung in Kraft:

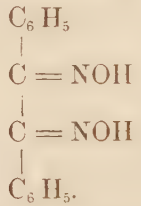


[20]) Ber. XVIII, 2456; XIX, 1475, 1668; XXII, 2391, 2758, 3124.

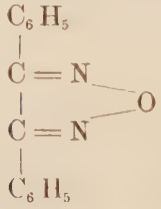
In dieser Reihe ist eine grosse Zahl von Verbindungen dargestellt worden; bemerkenswerth ist auch hier die deutlich erkennbare Neigung, fünfgliedrige Ringe zu bilden.

Tiemann hebt an mehreren Stellen ausdrücklich hervor, wie leicht die Azoxime entstehen: nur eine Ausnahme wird beim Salicenylamidoxim constatirt.

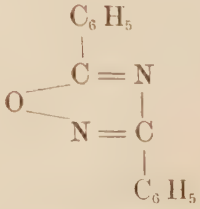
Einen schönen Beweis für die Bildung solcher Ringe liefert das Verhalten des Benzyldioxims:



Dasselbe geht durch Erhitzen im Rohr mit Wasser auf 240° leicht in ein normales Anhydrid über wie V. Meyer und K. Auwers[21]) gezeigt haben, während Günther[22]) bewiesen hat, dass es durch Behandlung mit starken, wasserentziehenden Mitteln ein Umlagerungsproduct liefert.



Normales Anhydrid.



Umlagerungsproduct.

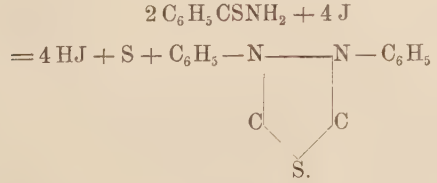
[21]) Ber. XXI, 784.

[22]) Ann. 252, 46.

Schliesslich sind noch die in jüngster Zeit erschienenen Arbeiten von Hektor[23]) zu berücksichtigen; derselbe gelangte durch die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Monophenylthioharnstoff zu einem Diphenyldiamidodiazothiol, dem folgende Constitution zukommt:

Die höheren Homologen dieses Körpers, welche in der Diphenyl-, Naphtyl-, Totyl- und Xylylreihe erhalten worden sind, zeigen denselben Charakter, leichte Entstehungsweise und grosse Haltbarkeit.

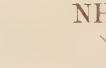
Sehr interessant ist es, dass A. W. Hofmann[24]) schon vor längerer Zeit eine Verbindung aufgefunden hat, die mit dem Hektor'schen Körper die grösste Aehnlichkeit zeigt. Durch Behandlung von Thiobenzamid mit alkoholischer Jodlösung gelangte er zu einer Substanz, in der unzweifelhaft dieselbe Ringbildung angenommen werden muss.



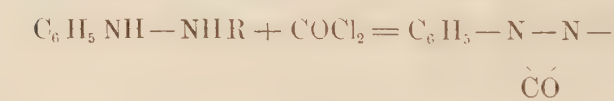
[23]) Ber. XXII, 1176; XXIII, 357.
[24]) Ber. II, 646.

Schon aus diesen Beispielen, die sich leicht vermehren liessen, geht hervor, wie sehr die Anordnung der Atome im Sinne unserer fünf- und sechsgliedrigen Ringbilder der inneren Tendenz des Kohlenstoffs entspricht. Wo es daher möglich ist, eine solche Constitution anzunehmen, wird man derselben a priori den Vorzug zu geben haben und versuchen müssen, einen neuen Beweis für die geniale Hypothese Baeyer's beizubringen.

Vor einigen Jahren sind nun Freund und Goldsmith[25]) durch die Einwirkung von Phosgen resp. Thiophosgen auf die Säurederivate des Phenylhydrazins zu einer Reihe schön krystallisirter Verbindungen gelangt, welche damals als Derivate des hypothetischen Carbizins



aufgefasst wurden, indem man die Reaction sich im Sinne folgender Gleichung verlaufend dachte:



Aehnlich constituirte schwefelhaltige Substanzen hatte früher bereits E. Fischer[26]) beschrieben. Durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid

[25]) Ber. XXI, 2456.
[26]) Ann. 190.

$$C_6H_5NH-\begin{matrix}NH\\NH_2\end{matrix}>CS$$

mit Salzsäure erhielt derselbe unter Abspaltung von Chlorammonium eine secundäre Base, für welche sich durch Analyse und Dampfdichtebestimmung die Formel $C_7H_6N_2S$ ergab. Fischer ertheilte dieser Verbindung, welche sich leicht methyliren und acetyliren liess, die Constitution

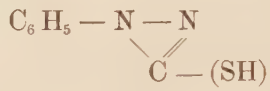
$$\begin{matrix}C_6H_5-N-NH\\ \diagdown\ \diagup\\ CS\end{matrix}$$

und stellte den Namen Phenylsulfocarbizin für diesen Körper auf. Dem Acetyl- resp. Benzoylderivat gab er hiermit folgende Formeln:

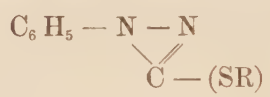
$$\begin{matrix}C_6H_5-N-N-COCH_3\\ \diagdown\ \diagup\\ CS\end{matrix} \qquad \begin{matrix}C_6H_5-N-N-COC_6H_5\\ \diagdown\ \diagup\\ CS.\end{matrix}$$

Nachdem Freund und Goldsmith die Einwirkung von Phosgen auf die Phenylhydrazide studirt hatten, schien es ihnen von Interesse, zu prüfen, ob auch das Thiophosgen in ähnlichem Sinne reagirt. Sie fanden dabei, dass in der Wirkungsweise beider Substanzen vollständige Uebereinstimmung herrscht. — Aber die Erwartung, dass die aus der Reaction von Thiophosgen auf Acetyl- resp. Benzoylphenylhydrazin hervorgehenden Verbindungen sich mit den von Fischer beschriebenen Körpern identisch erweisen würden, erfüllte sich nicht.

Zur Erklärung dieser Isomerie konnte man annehmen, dass dem Phenylsulfocarbizin Fischer's die Formel



und den Derivaten die Formel

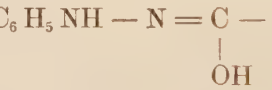


zukomme.

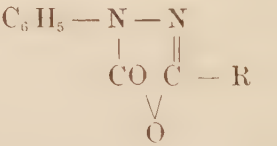
Bei den vielen in letzter Zeit bekannt gewordenen Fällen von Tautomerie[27]) war aber auch die Annahme zu prüfen, ob nicht die Säurederivate des Phenylhydrazins in zwei verschiedenen Formen auftreten könnten.



und



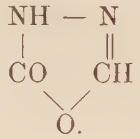
Die letztere Form würde bei der Einwirkung von Phosgen resp. Thiophosgen zu einem Fünfring führen:



[27]) C. Laar, Ber. XVIII, 648; XIX, 730. V. Meyer, P. Jacobson, Ber. XX, 1732. Hantzsch, Hermann, Ber. XX, 2801. Goldschmidt, Ber. XX, 420. Jourdan, Ber. XVIII, 1444. Förster, Ber. XXI, 1857.

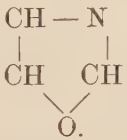
womit die oben erwähnte Isomerie gleichfalls ihre Erklärung finden würde.

Ich unternahm es daher auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. Freund Anhaltspunkte für eine derartige Constitution zu suchen. Es hat sich dabei mit grösster Wahrscheinlichkeit ergeben, dass die früher von Freund und Goldsmith vertretene Auffassung zu verwerfen ist und die aus den Hydraziden und Phosgen resp. Thiophosgen entstehenden Verbindungen folgender Typus zu Grunde liegt:

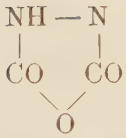


Dieser Wechsel in der Auffassung der Constitution hatte den Namenswechsel zur natürlichen Folge; es mögen daher einige Bemerkungen über die Nomenclatur hier eingeschoben werden.

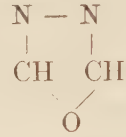
Wie schon vorher erwähnt worden ist, hat Hantzsch für diejenigen stickstoffhaltigen Ringe, in denen eine $(CH)_2$ Gruppe durch ein zweiwerthiges Element ersetzt ist, den Namen „Azol“ eingeführt.



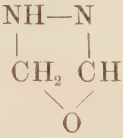
Vergleicht man die hier in Frage kommende typische Verbindung



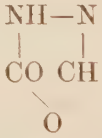
mit dem Azol, so springt die Aehnlichkeit beider sofort in's Auge. Führt man für die Verbindung



den Namen Biazol ein, welcher das Vorhandensein eines zweiten für die Methingruppe eingetretenen Stickstoffatoms ausdrückt, so ergeben sich, gemäss der in anderen Körperklassen durchgeführten Nomenclatur die Namen Biazolin und Biazolon für die Formen:



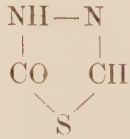
Biazolin.



Biazolon.

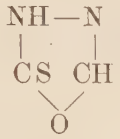
Ein grosser Theil der im experimentellen Theil beschriebenen Substanzen leitet sich von der letzterwähnten Form ab.

Ist in derselben das Ringsauerstoffatom durch Schwefel ersetzt, so derivirt das Thiobiazolon

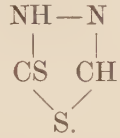


welches gleichfalls als Stammform einer Reihe von Verbindungen für uns von Interesse ist.

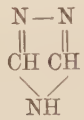
Durch Substitution des Ketonsauerstoffs entsteht das isomere $\psi$-Thiobiazolon,



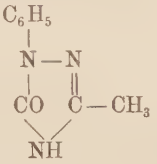
ein Typus, welchem viele der mittelst Thiophosgen gewonnenen Körper angehören. Zum Schluss sei noch des Dithiobiazolons gedacht:



Anm. Die Widmann'schen Vorschläge sind hierbei nicht berücksichtigt worden, weil dieselben keinen Eingang in die Chemie zu finden scheinen. Dagegen findet die vorstehende Bezeichnung eine Analogie in der Pyrrodiazolgruppe, welche Andreocci (Ber. XXII, Ref. 737) entdeckt hat:



Pyrrodiazol.



Methylphenylpyrrodiazolon.

# Experimenteller Theil.

## I.

### Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf die Diphenylcarbazide.

Zur Entscheidung der Frage, ob in denjenigen Körpern, die bisher als Carbizine aufgefasst wurden, das Phosgen wirklich substituirend auf zwei benachbarte Imidgruppen eingewirkt habe, oder ob in denselben unter Vermittlung von Sauerstoff resp. Schwefel die Bildung eines fünfgliedrigen Ringes anzunehmen sei, erschien es von grösster Wichtigkeit, das Verhalten des Chlorkohlenoxyds gegen die Diphenylcarbazide zu untersuchen. Von diesen Körpern sind bis jetzt zwei bekannt; das eigentliche Diphenylcarbazid, welches Skinner und Ruhemann[1]) zuerst dargestellt haben:

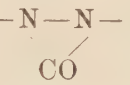
$$CO < \begin{matrix} NH-NH\,C_6H_5 \\ NH-NH\,C_6H_5 \end{matrix}$$

und der entsprechende, von E. Fischer[2]) gefundene Sulfokörper

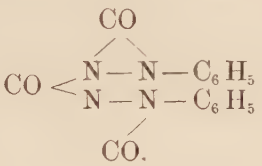
$$CS < \begin{matrix} NH-NH-C_6H_5 \\ NH-NH-C_6H_5. \end{matrix}$$

[1]) Journ. of the Chem. Society. 1888, 552.
[2]) Ann. 190, 109.

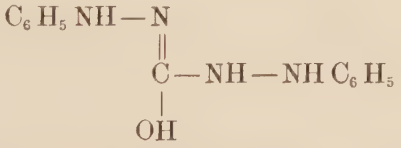
Wenn es jetzt gelang, in einen solchen Körper, beispielsweise den ersten, zwei Carbonylgruppen einzuführen, so war mit Sicherheit entschieden, dass in den Carbizinen der Atomcomplex



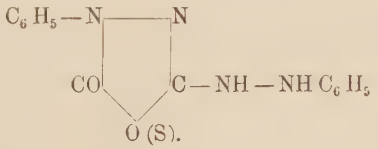
vorhanden sei. Man müsste dann zu Verbindungen folgender Zusammensetzung gelangen:



Andererseits machte der Eintritt nur einer Carbonylgruppe es wahrscheinlich, dass das angewendete Carbazid in seiner tautomeren Form



reagirt habe und dem entstehenden Körper somit folgende Constitution zuzuschreiben sei



## Einwirkung von Phosgen auf Diphenylsulfocarbazid.

Das Diphenylsulfocarbazid wurde in der von E. Fischer[3]) angegebenen Weise dargestellt. Nachdem ich durch vorsichtiges Einträufeln von Schwefelkohlenstoff in eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin das phenylsulfocarbazinsaure Phenylhydrazin von der Zusammensetzung $CS_2(C_6H_5N_2H_3)_2$ erhalten hatte, unterwarf ich dasselbe sofort der Schmelze. Der Körper wurde in einer geräumigen Porcellanschale in dünnen Schichten ausgebreitet und auf dem Oelbade langsam bis auf 110° erhitzt. Ueber die Schale wurde ein weiter Trichter gedeckt, durch dessen Rohr ein rascher Strom von Kohlensäure zur Entfernung der Zersetzungsgase eingeleitet wurde. Auf diese Weise gelang es, Mengen von 10 g mit recht befriedigender Ausbeute zu verschmelzen. Sobald deutlicher Ammoniakgeruch auftrat, wurde der Process unterbrochen und die grünliche Schmelze mit absolutem Alkohol zerrieben. Hierbei schied sich das Diphenylsulfocarbazid in fast völliger Reinheit ab.

### Phenylazophenylthiobiazolon.

Das Carbazid wurde nun der Einwirkung von Phosgen ausgesetzt. Portionen von 2—3 g wurden mit etwas Benzol angerührt und in einem weithal-

[3]) loc. cit.

sigen, etwa 200 ccm fassenden Stöpselgefäss mit einem grossen Ueberschuss einer 20 % Phosgenlösung in Toluol übergossen. Die Menge des Phosgens wurde stets so gross genommen, dass auch bei der Annahme, zwei Moleküle Phosgen träten mit einem Molekül des Carbazids in Verbindung, noch ein Ueberschuss vorhanden war. Gleich nach dem Zusatz trat die Reaction ein; der Gefässinhalt färbte sich stark dunkel und es wurde deutlich eine Erwärmung wahrgenommen. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemenge etwa 12 Stunden stehen; dann wurde das Gefäss geöffnet und unter dem reichlich ausströmenden Phosgengas auch Salzsäure in bedeutender Menge constatirt. Hierauf wurde filtrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Auf dem Filter blieb eine harzige Masse zurück, aus der auf keine Weise und durch kein Lösungsmittel ein krystallinischer Körper isolirt werden konnte. Dagegen schied sich aus dem Filtrat eine nicht unbeträchtliche Menge eines festen braungelben Körpers ab, auch noch untermischt mit viel verharzter Substanz. Behandelt man diese Masse mit verdünntem heissen Alkohol, so fallen beim Erkalten grosse Mengen prachtvoller, goldgelber Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel und durch Aufstreichen auf eine poröse Thonplatte leicht gereinigt wurden. Unter dem Mikroskop stellten sich diese Krystalle als Aggregate von astförmig gruppirten Nadeln dar. Der Körper schmilzt glatt bei 140°; er ist in Wasser unlöslich, in kaltem Alkohol ist er schwer löslich,

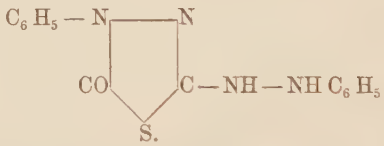
leicht dagegen in heissem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Die Elementaranalyse[4]) ergab folgende Zahlen:

I. 0,2134 g ergaben 0,4609 $CO_2$ und 0,0885 $H_2O$.
II. 0,2202 g ergaben 0,479 $CO_2$ und 0,838 $H_2O$.

| | Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4OS$. | Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4OS$. | Gefunden I. | Gefunden II. |
|---|---|---|---|---|
| C | 59,19 | 59,57 | 59,41 | 59,38 |
| H | 4,22 | 4,114 | 4,28 | 4,19 |

Aus diesen Zahlen geht unzweifelhaft hervor, dass in die Verbindung nur eine Carbonylgruppe eingetreten ist.

Man musste zunächst also dem Körper die Constitution des Phenylhydrazophenylthiobiazolons zuschreiben:

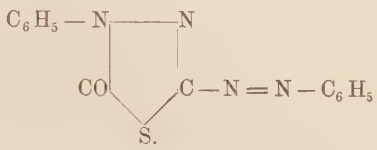



Nun liess aber die gelbe Farbe des Körpers, sowie der Umstand, dass die Analysenzahlen des Kohlenstoffs weit genauer auf die um zwei Wasserstoffe ärmere Azoverbindung stimmen, die Vermuthung zu, dass man es mit dieser zu thun habe, dass also bei der Einwirkung des Phosgens gleichzeitig eine Oxydation stattgefunden habe.

[4]) Sämmtliche Verbrennungen wurden mit Bleichromat ausgeführt.

Um diesen Punkt aufzuklären, wurde es versucht, den erhaltenen Körper zu reduciren.

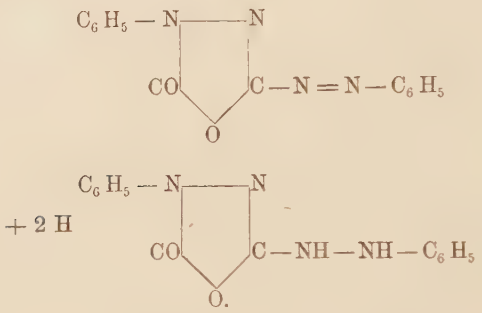
Vorwegnehmen will ich, dass der Versuch in bejahendem Sinne ausfiel, dass wir also der gelben Verbindung die Constitution des Phenylazophenylthiobiazolons zu geben haben:



**Verhalten des Azokörpers gegen Reductionsmittel.**

Gegen schwache Reductionsmittel zeigt sich der gelbe Körper ausserordentlich empfindlich. Eine kleine Menge der Substanz wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst und in die Lösung etwa 10 Minuten lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Anfangs dunkelgelbe Lösung nahm hierbei eine immer heller werdende Färbung an. Aus dem beim Verdunsten des Alkohols erhaltenen Rückstande wurde zunächst das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser entfernt; es gelang darauf leicht, durch Aufnehmen mit Alkohol und Umkrystallisiren aus demselben eine schöne, weisse Verbindung zu erhalten. Dieselbe stellt kleine, verfilzte Nadeln dar, welche bei 124° schmelzen und noch weit löslicher in Alkohol und Aether sind, als der vorhergehende Körper.

Aus der Bildungsweise konnte man schliessen, dass man das Phenylhydrazophenylthiobiazolon vor sich habe:




Diese Annahme wurde von der Analyse unterstützt:

0,2055 S ergaben 0,445 $CO_2$ 0,0785 $H_2O$.

| Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4SO$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 59,11 | 58,98 % |
| H = 4,22 | 4,24 %. |

Auf jede Weise wurde es nun versucht, diese Verbindung noch weiter mit Phosgen in Reaction treten zu lassen. Es gelang jedoch durchaus nicht, noch eine Carbonylgruppe einzuführen. Bei gelinder Einwirkung unter starker Kühlung blieb der Körper theilweise unverändert, theilweise wurde er in die gelbe Azoverbindung verwandelt, beim Stehenlassen in gewöhnlicher Temperatur ging er ganz in den Azokörper über; beim Erwärmen verharzte die ganze Masse.

Die Ueberführung der Hydrazo- in die Azoverbindung geht auch sonst sehr leicht durch schwache Oxydationsmittel vor sich. In einem Reagenzglase wurde etwa 1 g der Hydrazoverbindung in kaltem Alkohol gelöst, einige Tropfen wässriger Eisenchloridlösung hinzugefügt und das Gemisch kurze Zeit schwach erwärmt. Darauf fällt bereits die in Alkohol schwerer lösliche Azoverbindung aus; kenntlich an ihrer gelben Farbe liess sie sich leicht durch den Schmelzpunkt identificiren.

Ich versuchte auch Thiophosgen auf Diphenylsulfocarbazid einwirken zu lassen, um so zu den Dithiobiazolonen zu gelangen, erhielt aber so wenig einladende Schmieren, dass die Untersuchung nicht fortgesetzt wurde. Es gelang aber, dieselben Verbindungen auf einem andern, unten beschriebenen Wege zu erhalten.

### Einwirkung von $COCl_2$ und $CSCl_2$ auf den Fischer'schen Farbstoff.

Das Diphenylsulfocarbazid besitzt, wie Fischer festgestellt hat, die Eigenschaft, sich sehr leicht zu einem Farbstoff zu oxydiren, dem die Zusammensetzung

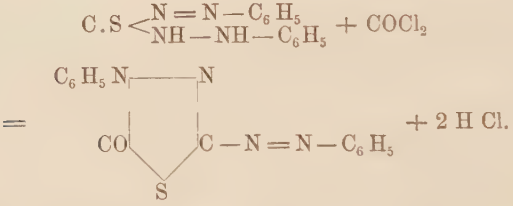
$$CS < \begin{matrix} N = N - C_6H_5 \\ NH - NH - C_6H_5 \end{matrix}$$

zugeschrieben wird.

Diesen blauen Farbstoff stelle ich nach der von seinem Entdecker angegebenen Methode dar. Zu

diesem Zweck wurde das Carbazid eine Viertelstunde lang mit alkoholischer Kalilauge gekocht, dann über Glaswolle abfiltrirt und der Farbstoff im Filtrat durch verdünnte Schwefelsäure ausgefällt. Durch mehrfaches Lösen in Alkali und Ausfällen mit Säure, schliesslich durch Lösen in warmem Chloroform und Ausfällen mit Alkohol wurde der Körper gereinigt.

Besitzt dieser Farbstoff in der That die Formel, welche ihm Fischer gegeben hat, so musste aus ihm durch Einwirken von Phosgen derselbe Körper entstehen, den wir vorhin aus dem Sulfocarbazid erhalten hatten; das Phenylazophenylthiobiazolon:



Der Versuch hat diese theoretische Voraussage bestätigt. 5 g des Farbstoffs wurden in möglichst wenig Benzol gelöst und ein Ueberschuss von Phosgen in Toluol hinzugegossen. Sofort machte die tief dunkelblaue Färbung einer rothgelben Platz. Zur Vollendung der Reaction blieb das Gemisch einige Stunden sich selbst überlassen, worauf abfiltrirt und eingedampft wurde.

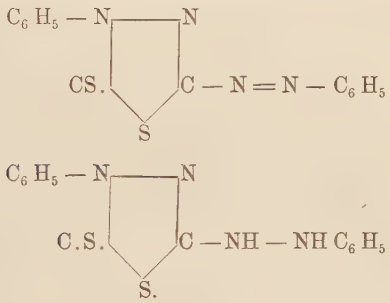
Aus der Lösung schied sich dann der gelbe Azokörper ab, der durch seinen Schmelzpunkt und seine leichte Reducirbarkeit als Phenylazophenylthiobiazolon

erkannt wurde. Eine Elementaranalyse bestätigte das Ergebniss:

| Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4OS$ | Gefunden |
|---|---|
| C = 59,57 | 59,28 % |
| H = 4,114 | 4,35 %. |

Da nun Thiophosgen ebenso leicht auf den Farbstoff einwirkt, so war hiermit eine Möglichkeit geboten, die Dithiokörper darzustellen, die sich auf dem gewöhnlichen Wege aus dem Sulfocarbazid und Thiophosgen so schwer erhältlich gezeigt hatten.

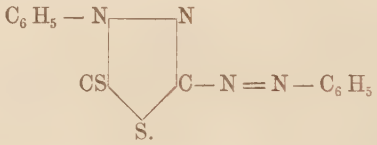
**Phenylazo- und Phenylhydrazophenyldithiobiazolon.**




Schüttelt man eine Benzollösung des Farbstoffs mit einigen Tropfen Thiophosgen, so beginnt auch sofort die Rothfärbung sich bemerklich zu machen. Die Einwirkung ist ausserordentlich heftig und wird zweckmässig, wenn man eine gute Ausbeute erhalten will, durch Abkühlen mit Eiswasser gemildert. Ebenso darf auch das Thiophosgen nur vorsichtig und tropfenweise zugesetzt werden, bis die rothe Farbe beim

Umschütteln nicht mehr verschwindet. Dann wurde der Inhalt in eine Schale gegossen und auf dem Wasserbade verdunstet. Sogleich schiessen in grosser Menge — die Ausbeute ist unter den angegebenen Vorsichtsmassregeln quantitativ — prachtvoll dunkelrothe Krystallmassen an, die sich durch Umkrystallisiren aus Benzol reinigen lassen. Der Körper schmilzt zwischen 160 und 165° unter theilweiser Zersetzung; er ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, etwas schwerer in Benzol und Ligroin.

Die Analyse stimmte auf das gesuchte Phenylazophenyldithiobiazolon




I. 0,2145 g Substanz gaben 0,4415 $CO_2$ 0,0688 $H_2O$.

II. 0,4245 g Substanz gaben 0,6615 $BaSO_4$.

| | Berechnet für | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | $C_{14} H_{10} N_4 S_2$ | I. | II. |
| C | 56,37 | 56,18 | — |
| H | 3,35 | 3,52 | — |
| S | 21,47 | — | 21,22. |

Die Eigenschaften eines Farbstoffs zeigt dieser Körper nicht mehr; Reductionsmittel führen ihn in die entsprechende Hydrazoverbindung über.

**Verhalten des Phenylazophenyldithiobiazolons bei der Reduction.**

Kleine Mengen des zu reducirenden Körpers werden in Alkohol gelöst und einige Tropfen alkoholischen Ammoniaks hinzugefügt. Leitet man hierauf Schwefelwasserstoff ein, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich heller; die Reduction geht hier bedeutend langsamer als bei dem entsprechenden Monothiobiazolon. Nach einer Stunde ist die Einwirkung beendigt; man dampft ein und beseitigt das Schwefelammonium durch Waschen mit Wasser. Die neue Verbindung, das Phenylhydrazophenyldithiobiazolon, stellt sich in deutlichen Blättchen dar, die etwas braun gefärbt sind. Sie lösen sich sehr schwer in Alkohol, leichter in Aether, Benzol und Ligroin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 142°; die Differenz der Schmelzpunkte zwischen dem Azo- und Hydrazokörper ist also für die Mono- und Dithioverbindungen nahezu dieselbe.

Bei der Sicherheit, mit der nach Analogie auf die Constitution dieses Körpers geschlossen werden konnte, unternahm ich nur eine Schwefelbestimmung:

0,355 Substanz gaben 0,5415 $BaSO_4$.

| Ber. für $C_{14}H_{12}N_4S_2$ | Gefunden |
|---|---|
| S = 21,33 | 20,98 % |

Durch Zusatz einiger Tropfen Eisenchlorid zu der alkoholischen Lösung oder beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd geht der Körper glatt in die Azoverbindung über.

## Verhalten von Diphenylcarbazid gegen $COCl_2$ und $CSCl_2$.

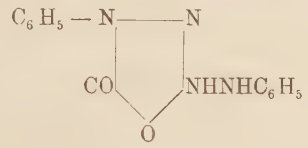
Das Ausgangsmaterial wurde nach der von Skinner und Ruhemann[5]) beschriebenen Art und Weise dargestellt. 20 g Phenylhydrazin wurden mit der entsprechenden Menge Urethan 5—6 Stunden lang über kleiner Flamme erhitzt, bis die Ammoniakentwicklung nachliess. Die resultirende zähflüssige Masse wurde ausgegossen und mit viel Aether versetzt. Bald darauf erstarrte dann das Ganze zu einem Brei von Krystallen, die den angegebenen Schmelzpunkt 151° und die Farbreactionen mit Ammoniak und Eisenchlorid zeigten.

### Phenylhydrazophenylbiazolon.

Phosgen wirkt in der Kälte oder bei blossem Erwärmen nicht auf das Carbazid ein. Auch nach tagelangem Stehen mit Phosgen konnte das Ausgangsmaterial unverändert aufgefunden werden, obwohl sich Einiges verharzt hatte. Wenn man aber den Körper im Einflussrohr 1—2 Stunden auf 100° erhitzte, so entwichen beim Oeffnen der Röhren reichliche Dämpfe von Salzsäuregas und es fand sich neben viel harzigen Producten ein weisser krystallinischer Körper vor, der sich aus Alkohol oder aus Eisessig umkrystallisiren liess und bei 180—181° schmolz.

[5]) loc. cit.

Er ist in Benzol und Toluol unlöslich, in Aether und Chloroform löslich; die eigenthümlichen Farbreactionen des Ausgangsmaterials zeigt derselbe nicht mehr. Aus der Analyse ging hervor, dass man es mit dem Phenylhydrazophenylbiazolon



zu thun hatte.

I. 0,2245 g gaben 0,514 $CO_2$ 0,088 $H_2O$.

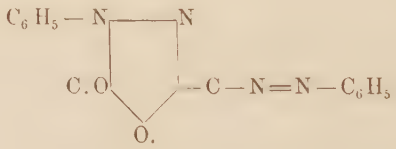
II. 0,225 g gaben 40,1 ccm Stickstoff bei 19° und 762 mm.

| | Berechnet für $C_{14}H_{12}N_4O_2$ | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 62,68 | 62,45 | — |
| H | 4,46 | 4,37 | — |
| N | 20,89 | — | 20,81. |

Durch einen Oxydationsversuch, auf den ich nachher zurückkommen will, wurde bewiesen, dass wirklich auch der Hydrazokörper vorlag. Der Umstand nun, dass grade dieser erhalten wurde, dass in ihm also die — NH — NH — Gruppe intact geblieben war, verdient besondere Aufmerksamkeit. Trotz der erhöhten Temperatur und des erhöhten Drucks, trotz des grossen Ueberschusses von Phosgen war hier dennoch keine Substitution eingetreten, ein deutlicher Fingerzeig, dass die — NH — NH — Gruppe überhaupt keinen Angriffspunkt für das Chlorkohlenoxyd bildet.

**Phenylazophenylbiazolon.**

Löst man die vorhergehende Verbindung in Alkohol auf und fügt unter geringem Erwärmen tropfenweise Eisenchloridlösung hinzu, so tritt alsbald eine deutliche Gelbfärbung der Lösung auf. Die Reaction ist nach wenigen Minuten beendet. Die Flüssigkeit hinterlässt nach dem Verdampfen einen Rückstand, der aus überschüssigem Eisenchlorid und der gesuchten, neuen Verbindung besteht. Durch Waschen mit heissem Wasser, in dem das Biazolon so gut wie unlöslich ist, lässt sich das Eisenchlorid rasch entfernen; man nimmt darauf den Rückstand mit wenig heissem Alkohol auf und setzt einige Tropfen kalten Wassers hinzu. Sofort krystallisirt die neue Verbindung in schönen, gelben Krystallblättchen aus. Dieselben werden von kaltem Alkohol wenig, leichter von heissem, sehr leicht von Aether und Chloroform aufgenommen. Der Körper schmilzt zwischen 198 und 200°. Die Analyse gab gut stimmende Zahlen auf die Verbindung:



0,1985 g gaben 0,459 $CO_2$ 0,0683 $H_2O$.

| | Ber. für $C_{14}H_{10}N_4O_2$ | Gefunden |
|---|---|---|
| C | 63,15 | 63,04 |
| H | 3,75 | 3,82. |

**Verhalten des Phenylhydrazophenylbiazolons gegen starke Reductionsmittel (Zinn und Salzsäure).**

Lässt man auf das Phenylhydrazophenylbiazolon starke Reductionsmittel einwirken, so tritt eine interessante Spaltung ein. Zu einem Gemenge von Zinn und Salzsäure, das am Rückflusskühler erwärmt wurde, liess ich eine alkoholische Lösung des Hydrazokörpers allmählich hinzufliessen; das Ganze wurde darauf 3—4 Stunden stark gekocht. Dann wurde der Kolbeninhalt filtrirt und auf dem Wasserbade eingedampft.

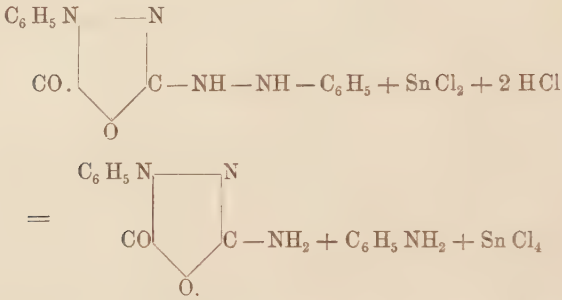
Es war darauf deutlich sichtbar, dass der Rückstand nicht mehr homogen war, kaltes mit etwas Salzsäure versetztes Wasser nahm einen Theil auf, der andere blieb unlöslich.

Nachdem in dem ersten Quantum die Zinnsalze durch Schwefelwasserstoff ausgefällt waren, wurde im Filtrat leicht salzsaures Anilin an der Abscheidung des Anilins durch Natronlauge und durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen. Der weisse krystallinische Rückstand wurde mehrmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt und zeigte darauf den Schmelzpunkt 166 bis 167$^{0}$ und die Eigenschaften des von Freund und Goldsmith[6]) dargestellten Phenylcarbazincarbonsäureamids, dem die Entdecker die Formel

$$\begin{array}{c} C_6H_5 - N - N - CONH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CO \end{array}$$

[6]) Ber. XXI, 2456.

gegeben hatten. Es war demnach eine Reaction in folgendem Sinne eingetreten:



Diese Umsetzung beansprucht deswegen ein besonderes Interesse, weil sie mit Sicherheit einen Schluss zulässt auf die Constitutionsanalogie der in dieser Arbeit geschilderten Verbindungen und der Körper, welche früher von Freund und Goldsmith dargestellt und als Carbizine bezeichnet wurden.

Es wird also erlaubt sein, die oben erwähnte Verbindung als ein Amidophenylbiazolon aufzufassen, und im Anschluss hieran alle Körper dieser Gruppe mit dem Namen und der Constitution der „Biazolone“ zu belegen (s. Schlusstabelle).

### Phenylazophenyl-ψ-thiobiazolon.

Thiophosgen wirkt auf das Carbazid nur schwierig ein. Bei zu niedriger Temperatur tritt gar keine Reaction ein, bei zu erhöhter wird der ganze Körper offenbar zerstört. Am glattesten vollzieht sich die Umsetzung bei einer Wärme von etwa 45°. Por-

tionen von 8 g wurden möglichst fein zertheilt, am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und mit etwa 20 ccm Benzol übergossen. Darauf wurde tropfenweise und unter sorgsamem Umschütteln die berechnete Menge Thiophosgen hinzugefügt, wobei jeder einfallende Tropfen sofort eine dunkele Färbung verursachte. Nachdem die ganze Menge hinzugegossen war, blieb das Gemisch noch etwa 2 Stunden in mässiger Wärme stehen. Darauf wurde von den trotz aller Vorsicht entstandenen harzigen Producten abfiltrirt und das Filtrat in der Kälte langsam verdunstet. Es blieb eine teigartige Masse zurück, aus der absoluter Alkohol einen krystallinischen Körper aufnahm.

Derselbe liess sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen und stellte dann gelbrothe, büschelförmig geordnete Krystalle dar, die den Schmelzpunkt 170° unter theilweiser Zersetzung zeigten.

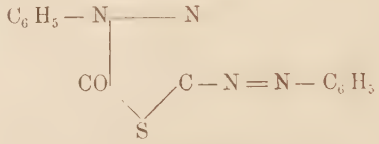
Sie sind in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ausser Wasser leicht löslich, schwerer nur in Eisessig und Aceton. Die Kohlenwasserstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

I. 0,1995 g gaben 0,4342 $CO_2$ 0,0685 $H_2O$.

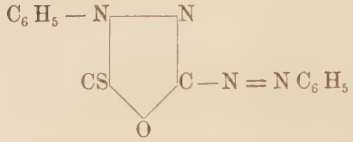
II. 0,2105 g gaben 35,9 ccm N bei 18° und 760 mm.

| | Berechnet für $C_{14}H_{10}N_4SO$ | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 59,57 | 59,36 | — |
| H | 4,11 | 4,32 | — |
| N | 19,71 | — | 19,60. |

Der Körper ist also dem Phenylazophenylthiobiazolon isomer; die Constitution beider Verbindungen stellt sich folgendermassen dar:



Phenylazophenylthiobiazolon.



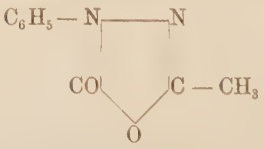
Phenylazophenyl-$\psi$-thiobiazolon.

Ein Reductionsversuch unterblieb aus Mangel an Material.

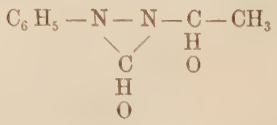
## II.

### Derivate des „Acetylphenylcarbizins".

Vergleicht man die beiden Formen der Constitution bei dem einfachsten Vertreter dieser Körperklasse, bei der bisher den Namen des Acetylphenylcarbazins tragenden Verbindung:



Phenylmethylbiazolon
(neue Form)



Acetylphenylcarbizin
(ältere Form)

so sieht man einen wesentlichen Unterschied darin, dass in der älteren Form zwei doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundene Sauerstoffe vorkommen, während die neuere Form des Biazolons nur ein solches Atom zeigt, das andere hingegen in den Ring eingeschlossen enthält.

Doppelt gebundene Sauerstoffatome aber können leicht gegen Chlor ausgetauscht werden, während bei den Atomen, die mit ihren Valenzen verschieden gebunden sind, eine solche Substitution natürlich ausgeschlossen ist. Es war daher von grossem Interesse, zu erfahren, ob in der fraglichen Verbindung ein oder zwei doppelt gebundene, d. h. ein oder zwei bewegliche Sauerstoffatome vorhanden waren. Der Austausch wurde zunächst mit Chlor versucht; gab es in dem Körper noch ein Sauerstoffatom der Acetylgruppe, so durfte man erwarten, dass dasselbe sich ebenso leicht würde ersetzen lassen, wie es Wallach beim Acetanilid gelungen war. Ausserdem empfahl es sich auch, von dem Acetylphenylcarbizin oder der neueren Auffassung nach, dem Phenylmethylbiazolon auszugehen, weil dasselbe sehr leicht darzustellen ist und sich durch hervorragend schöne Krystallisation auszeichnet.

### Phenylmethylbiazolon.

Die Darstellung folgte den Angaben von Freund und Goldsmith. Acetylphenylhydrazin, aus Phenylhydrazin und Essigsäureanhydrid gewonnen, wurde in Mengen von 15—20 g in Selterflaschen mit über-

schüssiger Phosgenlösung eine Stunde lang auf 100° erhitzt. Der Inhalt wurde filtrirt und verdunstet, worauf sich das Biazolon in reichlicher Ausbeute abschied. Schon durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewann ich den Körper hinreichend rein.

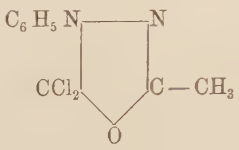
**Phenylmethyldichlorbiazolin.**

Das Phenylmethylbiazolon wurde mit Phosphorpentachlorid in den verschiedensten Mengenverhältnissen zusammengebracht. Zunächst ging ich von der Annahme aus, es würden zwei Sauerstoffatome gegen vier Chloratome in Reaction treten und wandte eine dementsprechende Menge Phosphorpentachlorid an. Diese Versuche wurden stets im Schiessrohr bei einer Temperatur von 150° unternommen. Stets aber fand sich beim Oeffnen der Röhren noch unzersetztes Phosphorpentachlorid vor; es war unmöglich, aus dem allerdings schwer zu behandelnden Rückstande einen charakterisirten Körper zu gewinnen.

Ganz anders gestaltet sich der Versuch, wenn man nur ein Molecül des Phosphorpentachlorids anwendet. 2—3 g der zu chlorirenden ganz trockenen Substanz wurden in ein weites Einschlussrohr gebracht, darüber eine genau äquivalente Menge Phosphorpentachlorid geschüttelt und einige Tropfen Phosphoroxychlorid hinzugefügt, um eine bessere Mischung zu ermöglichen. Die Röhren wurden möglichst rasch geschlossen und alsdann auf etwa 150°, nie aber höher erhitzt. Die Einwirkung wurde so lange fortgesetzt, bis der ganze

Röhreninhalt flüssig geworden war, was meist nach 6—8 Stunden eintrat. Die Röhren wurden geöffnet — Druck war nur wenig zu spüren —, die tiefdunkle Flüssigkeit rasch in einen trockenen Kolben gebracht und der Destillation unter vermindertem Luftdruck unterworfen. Bei 200 mm Druck und etwa 60° ging das gesammte Phosphoroxychlorid über, aus dessen grosser Menge man schon auf den Verlauf der Reaction schliessen konnte. Der Kolbeninhalt erstarrte sogleich zu einer dunklen, sammtglänzenden Masse. Dieselbe wurde fein zerrieben und mit ganz absolutem Alkohol ausgezogen; durch häufiges Umkrystallisiren des Rückstands aus wasserfreiem Aether, liessen sich hieraus kleine weisse Nadeln, die sternförmig um einander gruppirt waren, erhalten. Dieselben hatten den Schmelzpunkt 120/122°, sie sind in Aether etwas schwer löslich, leicht dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroin. Der Körper gab eine deutliche Chlorreaction. Die Analyse zeigte, dass nur zwei Chloratome eingetreten seien, ein neuer Beweis für die Hinfälligkeit der früher angenommenen Formel, welche den Eintritt von vier Chloratomen verlangt.

Bei Zugrundelegung der neuen Auffassung kommt dem Körper die Zusammensetzung zu



und der Name Phenylmethyldichlorbiazolin. Die Chlorbestimmung wurde nach Carius ausgeführt:

I. 0,184 g gaben 0,310 $CO_2$ 0,0577 $H_2O$.
II. 0,3555 g gaben 0,140 Ag Cl.
III. 0,3125 g gaben 0,1235 Ag Cl.

| Berechnet für $C_9H_8N_2OCl_2$ | | Gefunden | |
|---|---|---|---|
| | I. | II. | III. |
| C 46,75 | 46,52 | — | — |
| H 3,46 | 3,49 | — | — |
| Cl 30,73 | — | 29,64 | 29,54. |

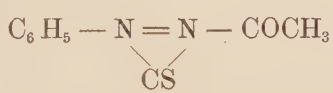
Die bei diesem Process erhaltene Ausbeute kann nicht sehr befriedigend genannt werden; sie beträgt im günstigsten Falle 10 % der berechneten Menge, so dass man von 2,5 g 0,3 des Chlorids erhält. Wie zu erwarten stand, geht der Körper mit Wasser unter Salzsäureabspaltung in das ursprüngliche Biazolon über; dies geschieht in der Kälte nur sehr langsam, rascher beim Erwärmen und am schnellsten mit verdünnter warmer Säure.

Auch sonst sind die beiden Chloratome äusserst beweglich; sie lassen sich gegen Schwefel, gegen die Imidgruppe und gegen Wasserstoff austauschen.

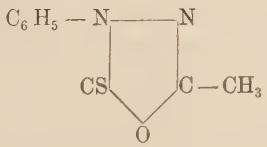
### Verhalten des Dichlorbiazols gegen $SH_2$.

Bei der Einführung von Schwefel in das Phenylmethyldichlorbiazolin wurde ungefähr das Verfahren beobachtet, welches Gabriel zur Darstellung des Thiobenzamids angewendet hat. In eine mit etwas Ammoniak versetzte alkoholische Lösung des Chlorids

wurde 5—6 Stunden lang Schwefelwasserstoff eingeleitet, bis die Flüssigkeit deutlich danach roch. Darauf wurde das Ganze in einer verschlossenen Selterflasche auf 100° erhitzt. Nach etwa $1^1/_2$ Stunden liess ich erkalten und den Inhalt auf dem Wasserbade verdunsten. Alsbald schied sich etwas Chlorammonium ab, das durch kaltes Wasser entfernt wurde. Als der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wurde, liessen sich prachtvolle Säulen vom Schmelzpunkt 72° erhalten. Hieraus und aus den übrigen Eigenschaften des Körpers, der deutlich auf Schwefel reagirte, ging evident hervor, dass sich dieselbe Verbindung gebildet hatte, welche Freund durch Einwirkung von Thiophosgen auf Acetylphenylhydrazin gewonnen und der damals die Constitution gegeben worden war:



Nach der jetzt zur Geltung kommenden Auffassung hat man also dem Körper die Formel zu geben:



und ihn als Phenylmethyl-$\psi$-thiobiazolon zu bezeichnen.

Nachdem aus dem vorigen Versuch, der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenylmethylbiazolon, hervorgegangen war, dass nur ein Sauerstoffatom sich mit Chlor umgesetzt hatte, folgt aus diesem Versuch auch, welches Atom ersetzt worden ist, nämlich der aus dem Phosgen stammende Sauerstoff. Da nun der sonst so bewegliche Sauerstoff der Acetylgruppe nicht mehr in Reaction zu bringen ist, so darf man den Schluss ziehen, dass er nicht mehr Acetylsauerstoff ist, sondern dass ihn die Stellung in einem lactonartigen Ringe seiner Beweglichkeit beraubt hat.

### Versuche mit Schwefelphosphor.

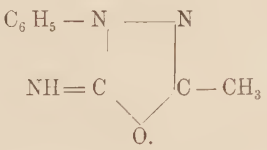
Es waren auch Versuche angestellt worden, das Phenylmethyl-$\psi$-thiobiazolon direct aus dem Phenylmethylbiazolon durch Erwärmen mit Phosphorpentasulfid zu erhalten. Sie blieben ergebnisslos. Erwärmte man vorsichtig auf dem Wasserbade, so trat keine Einwirkung ein; auch nach sehr langem Stehenlassen wurde unverändertes Ausgangsmaterial nachgewiesen. Bei stärkerem Erhitzen aber destillirte sehr bald ein gelbes Oel über, das durch den Geruch als Phenylsenföl erkannt wurde. Dasselbe wurde dadurch identificirt, dass es sich mit Anilin in Phenylsulfoharnstoff überführen liess (Schmelzp. 154°).

#### Einwirkung von $NH_3$ auf Dichlorbiazolin.

Ebenso leicht gelang die Einführung der Imidgruppe in das Phenylmethyldichlorbiazolin. 2 g des

Körpers wurden mit ganz wasserfreiem alkoholischen Ammoniak 3—4 Stunden lang im Einschlussrohr auf 150° erhitzt. Der Röhreninhalt, eine durch sich abscheidenden Salmiak getrübte Flüssigkeit, wurde verdunstet und die organische Substanz mittelst Aether extrahirt.

Beim Verdunsten des Aethers blieb ein Oel zurück, dass nach etwa 12stündigem Stehen im evacuirten Exsiccator zu einer Krystallmasse erstarrt war. Durch absoluten Alkohol wurde der Körper gereinigt und stellte dann kleine weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112° dar. Die Verbindung ist in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich; sie ist gegen Wasser überaus empfindlich, indem sie sich leicht in das sauerstoffhaltige Biazolon zurückverwandelt. Die Substanz ist als ein Phenylmethylimidobiazol zu bezeichnen und erhält demnach die Formel:



Die Elementaranalyse bestätigte die Procentualzusammensetzung.

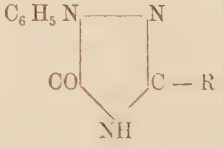
I. 0,2205 g gaben 0,4965 $CO_2$ 0,1055 $H_2O$.

II. 0,1885 g gaben 38,4 ccm N bei 19° C. und 761 mm.

| | Berechnet für $C_9H_9N_3O$ | Gefunden I. | II. |
|---|---|---|---|
| C | 61,71 | 61,45 | — |
| H | 5,14 | 5,32 | — |
| N | 24,0 | — | 23,31. |

Es ist leider nicht möglich, diese Verbindung unmittelbar aus dem Phenylmethylbiazolon darzustellen. Das Sauerstoffatom hängt hier mit seinen beiden Affinitäten so fest am Kohlenstoff, dass der Körper durchaus nicht mit Ammoniak in Reaction tritt. Es wurde mit alkoholischem Ammoniak und sogar auch mit Chlorzinkammoniak bis auf 24 Stunden im Einschlussrohr erhitzt, ohne dass auch nur der Beginn einer Reaction zu constatiren gewesen wäre.

Diese Versuche wurden zu dem Zweck unternommen, das Ringsauerstoffatom zu substituiren, um zu dem Körper




zu gelangen.

**Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Dichlorbiazolin; Phenylmethylbiazolin.**

Schliesslich ist es auch möglich, an Stelle des Sauerstoffatoms zwei Wasserstoffatome zu setzen. 2 g des Phenylmethyldichlorbiazolins wurden in absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig in kleinen Men-

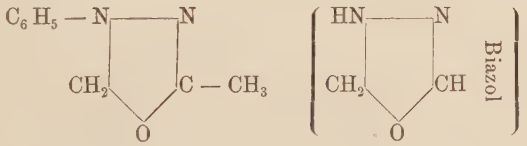
gen zu einem bereits erwärmten Gemisch von ganz concentrirter Salzsäure und Zinn hinzugefügt. Nach einer halben Stunde wurde die Reaction unterbrochen, der Kolbeninhalt wurde filtrirt, das in Lösung befindliche Zinnsalz durch Schwefelwasserstoff ausgefällt, und das Filtrat auf dem Wasserbade eingedampft. Der Rückstand schien zunächst nur aus zurückgebildetem Biazolon zu bestehen; behandelte man ihn aber mit kaltem verdünnten Alkohol, in dem das Biazolon sehr schwer löslich ist, so ging eine Substanz in Lösung, die sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel in deutlichen, schwach gelblich gefärbten Blättchen darstellte. Dieselben zeigten den Schmelzpunkt 140° und hatten nach der Kohlenwasserstoffbestimmung die Formel

$$C_9 H_{10} N_2 O.$$

0,1985 g Substanz gaben 0,4862 $CO_2$ 0,1148 $H_2O$.

| Ber. für $C H_{10} N_2 O$ | Gefunden. |
|---|---|
| C = 66,66 | 66,82 |
| H = 6,17 | 6,43. |

Es hatte sich also das Phenylmethylbiazolin gebildet:




das von den bis jetzt dargestellten Verbindungen dem eigentlichen Biazol am nächsten steht. Die Ausbeute war jedoch leider so gering, dass eine Untersu-

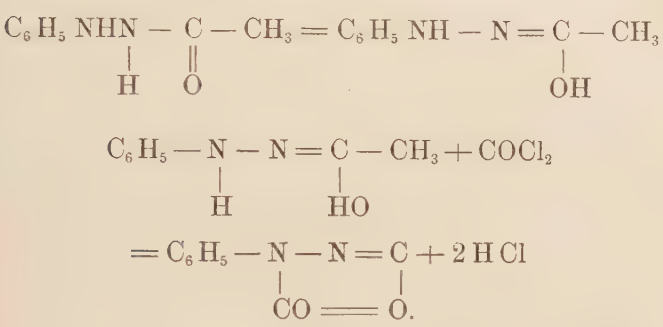
chung der weiteren Eigenschaften dieses interessanten Körpers nicht stattfinden konnte. Es scheint jedoch, dass derselbe gegen Alkalien beständig ist. Der Hauptfehler der Darstellung liegt in der Gegenwart von Wasser, wodurch stets ein grosser Theil des Bichlorids in die Oxyverbindung verwandelt wird.

Man kann diesem Uebelstande abhelfen, wenn man mit starker, alkoholischer Salzsäure und Zinkstaub oder mit siedendem Alkohol und Natrium reducirt. Ich habe mich an kleinen Proben überzeugt, dass beide Wege zum Ziel führen und wahrscheinlich mit besserer Ausbeute. Den Versuch im Grossen zu wiederholen, verbot für jetzt der Mangel an dem nicht ganz leicht zu gewinnenden Ausgangsmaterial.

## III.

Die neue Auffassung der Klasse von Körpern, welche durch Einwirkung von Phosgen auf Säurederivate der Hydrazine entstehen, geht von der Idee aus, dass das Sauerstoff- resp. Schwefelatom des Säurerestes sich an einer Ringbildung betheiligt. Diese Vorstellung ist aber nur dann möglich, wenn man annimmt, dass im Augenblicke des Einwirkens von Phosgen eins der Hydrazinimidwasserstoff und zwar natürlich der nächststehende mit jenem Sauerstoffatom eine Hydroxylgruppe bildet. Es sei hier gestattet, auf die in der Einleitung schon berührten

Verhältnisse zurückzugreifen. Die Gleichung wird diesen Vorgang veranschaulichen:



Es kann hierbei vollständig dahingestellt bleiben, ob dem Körper eine wirklich tautomere Natur zukommt, d. h. ob in ihm ein perpetuirliches Oscilliren des Wasserstoffatoms stattfindet, oder ob man ihn, nach dem Vorschlage von Hantzsch und Herrmann[7]), in die Gruppe der desmotropen Verbindungen einzureihen hat, d. h. derjenigen, bei welchen man die beiden Formen auch in festem Zustande darstellen und isoliren kann. Die Thatsache ist jedenfalls, dass eine solche Ringbildung nur möglich ist, wo ein Wasserstoffatom seinen Platz zwischen einem Stickstoffatom und einem am Kohlenstoff hängenden Sauerstoffatom wechseln kann. Bei allen Verbindungen, wo dies unmöglich ist, kann auch eine derartige Reaction mit Phosgen nicht eintreten. Es wurden daher eine Reihe von Körpern auf ihre Reactionsfähig-

[7]) Ber. XX, 2801.

keit gegen Chlorkohlenstoffoxyd geprüft, die zwar die — NH — NH — Gruppe enthalten, deren Constitution es aber ausschliesst, dass in ihnen ein Wasserstoffatom wandert. Die in Folgendem mitgetheilten Resultate sind eine Vervollständigung der Versuche, welche zuerst angestellt wurden, um auf die Phenylhydrazophenylbiazolone noch ein Molecül Phosgen wirken zu lassen. Zur Untersuchung kommen Parahydrazotoluol, Paradichlorhydrazobenzol und die von Fries dargestellten Phenylhydrazinderivate des Cyanurchlorids.

Die Anwendung von Hydrazobenzol war von vornherein ausgeschlossen, weil es sich unter dem Einfluss von Phosgen sofort in Benzidin umlagert.

**p-Dichlorhydrazobenzol.**

Die Darstellung dieses Körpers lehnt sich an eine nicht publicirte Arbeit von A. Rosenheim an. Das Verfahren von Calm und Heumann[8]) zeigte sich nämlich einer Modification bedürftig. Digerirte man Dichlornitrobenzol (Schmelzp. 85) mit Zinkstaub und wässriger Natronlauge, so wurde das Ausgangsmaterial wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser nur theilweise und auch dann nur in den entsprechenden Azoxykörper (Schmelzp. 155) reducirt. Die Masse ballte sich zu festen Klumpen zusammen, in denen sich der Körper unverändert erhielt. Löst man jedoch

[8]) Ber. XIII, 1181.

den Nitrokörper in Alkohol und wendet alkoholische Kalilauge an, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ. Käufliches p-Dichlorazobenzol wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflusskühler digerirt und ganz allmählich im Verlauf von 1—2 Stunden ein Ueberschuss von Zinkstaub eingetragen. Alsdann wurde die Digestion ca. 36 Stunden fortgesetzt, bis die anfänglich tiefrothe Lösung wieder heller wurde. Das Reactionsproduct wurde in wässriges Schwefelammonium eingetragen; dann wurde filtrirt und der auf dem Filter bleibende Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Alkohol behandelt. Als zu der alkoholischen Lösung vorsichtig Wasser gefügt wurde, schied sich der Hydrazokörper in schönen Blättern ab und konnte leicht durch Umkrystallisiren aus schwefelammoniumhaltigem Alkohol gereinigt werden.

**Einwirkung von $COCl_2$ auf p-Dichlorhydrazobenzol.**

Die Einwirkung von Phosgen auf diese Körper wurde stets in 4 verschiedenen Formen versucht; zunächst unter Abkühlung durch ein Kältegemisch, dann bei gewöhnlicher Temperatur, indem die Zeit der Einwirkung bald abgekürzt, bald auf Tage verlängert wurde, drittens unter vorsichtigem Erwärmen an einem durch eine Quecksilbersäule abgesperrten Rückflusskühler; die Temperatur schwankte in diesem Fall zwischen 40 und 50°. Endlich wurden die beiden Substanzen im Schiessrohr eingeschlossen und 1 bis 2 Stunden auf 100° erhitzt. Es wurde auch Phosgen-

lösung verschiedenster Concentration benutzt und das Hinzufügen bald plötzlich, bald tropfenweise vorgenommen.

Die Versuche zerfallen in zwei Gruppen; je nachdem die Reactionsbedingungen die heftige Einwirkungsart des Phosgens hemmten oder ihr freien Lauf liessen, trat entweder überhaupt keine Einwirkung ein, oder der Körper wurde gänzlich zerstört. Löste man kleine Mengen des p-Dichlorhydrazobenzols in Toluol auf und fügte einige Tropfen Phosgen unter guter Abkühlung des Gefässes hinzu, so färbte sich die Flüssigkeit sofort dunkler. Ein Theil der Substanz verharzte auch und lieferte nachher ein Oel, aus dem sich kein einheitlicher Körper gewinnen liess. Die klare Flüssigkeit wurde abgegossen und hinterliess beim Verdunsten ausschliesslich p-Dichlorazobenzol, das durch seinen Schmelzpunkt (183,5) als solches erkannt wurde. Um der störenden Oxydation vorzubeugen, wurde auch ein Versuch in einer Atmosphäre von $CO_2$ unternommen; das Resultat war, dass sich trotz der mehrstündigen Gegenwart von Phosgen im Kolben noch Dichlorhydrazobenzol vorfand. Auch bei den im Schiessrohr angestellten Versuchen war eine Verbindung nicht zu erzielen; der grösste Theil des Hydrazobenzols wurde gänzlich zerstört: man gewann mit heissem Alkohol allerdings etwas krystallinische Substanz heraus, die neben den gelben Nadeln des Dichlorazobenzols noch eine sehr geringe Menge eines weissen Körpers enthielt. Derselbe war in Alkohol leichter löslich, als das Chlorazobenzol und konnte auf diese Weise ge-

trennt werden. Er vereinigte sich aber mit Salzsäure leicht zu einem Salz, aus dem er durch Natronlauge wieder abgeschieden wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 68,5°; es war also beim Erhitzen mit Phosgen etwas p-Chloranilin (Schmp. 70) entstanden.

**Parahydrazotoluol.**

Diese Verbindung wurde auf folgende Weise erhalten. Eine alkoholische Lösung von Paranitrotoluol wurde mit einem starken Ueberschuss von Natriumamalgam auf dem Wasserbade digerirt. Durch einen raschen Strom von Kohlensäure wurde der Sauerstoff der Luft entfernt. Das weitere Verfahren war analog der Herstellung des vorigen Körpers, das Hydrazotoluol wurde hierbei in völliger Reinheit, aber in schlechterer Ausbeute erhalten.

**$COCl_2$ und Hydrazotoluol.**

Fügte man zu der Lösung dieses Körpers in Benzol einige Tropfen Phosgenlösung, so trat sofort ein Farbenumschlag und eine deutlich fühlbare Erwärmung ein. Die Versuche wurden mehrfach wiederholt und die Zeit der Einwirkung bisweilen auf wenige Minuten verkürzt. Trotzdem auch unter starker Abkühlung gearbeitet wurde, blieb doch immer beim Verdunsten der Benzollösung ein schmieriges Oel zurück, aus dem sich mit den verschiedensten Lösungsmitteln stets nur die orangegelben Krystalle von Azotoluol (Schmp. 143) gewinnen liessen. Phosgen hatte also auch hier nicht substituirend einwirken können.

**Die Fries'schen Körper und $COCl_2$.**

Gegen die bisherigen Versuchsreihen lässt sich einwenden, dass die äusserst leichte Oxydirbarkeit aller Substanzen einen sicheren Schluss darauf nicht zulasse, ob in der —NH—NH— Gruppe ein Angriffspunkt für Chlorkohlenoxyd läge oder nicht. Es wurden daher auch die schönen und beständigen Verbindungen herangezogen, welche H. H. Fries[9]) aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin erhalten hat. Die Herstellung des Cyanurchlorids geschah nach der dort angegebenen verbesserten Methode von Claesson. Durch Vereinigung der Lösung mit Phenylhydrazin unter den verschiedenen Reactionsbedingungen wurden darauf die drei möglichen Verbindungen erhalten:

$$(CN)_3 \begin{matrix} Cl \\ Cl \\ NH-NH-C_6H_5. \end{matrix}$$

$$(CN)_3 \begin{matrix} Cl \\ NH-NH-C_6H_5 \\ NH-NH\,C_6H_5. \end{matrix}$$

$$(CN)_3 \begin{matrix} NH-NH-C_6H_5 \\ NH-NH-C_6H_5 \\ NH-NH-C_6H_5. \end{matrix}$$

In diesen Verbindungen nun, vor Allem in der letzten, dem tertiären Anilylmelamin musste sich für das Phosgen eine grosse Fülle von Möglichkeiten der Substitution bieten, wenn dasselbe überhaupt befähigt

[9]) Ber. XIX, 2055.

war, durch seine Carbonylgruppe die Bindung zwischen zwei benachbarten Stickstoffatomen herzustellen.

Unter den verschiedensten Reactionsbedingungen wurde das Phosgen mit jedem der drei Körper zusammengebracht, aber immer vergeblich. Eine Schwierigkeit besteht allerdings darin, dass es nicht möglich ist, die Endproducte durch den Schmelzpunkt zu identificiren, denn die Körper schmelzen nicht bei bestimmter Temperatur. Indessen war bei der Einwirkung des Phosgens auf die beiden ersten Verbindungen klar, dass keine Reaction stattgefunden hatte. So wenig Phosgen und einen so grossen Ueberschuss des Körpers man auch anwandte, es war doch noch beim Oeffnen des Gefässes deutlich die Anwesenheit von Phosgen zu constatiren. Eine Abspaltung von Salzsäure, die auf eine Reaction gedeutet hätte, war niemals wahrzunehmen. Bei dem Anilylmelamin schien zuerst eine Einwirkung stattgefunden zu haben. In der Kälte sowohl wie bei vorsichtigem Erhitzen trat eine Erwärmung und Dunkelfärbung der Lösung auf. Die Reactionsproducte wurden von harzigen Bestandtheilen befreit, sorgfältig gereinigt und durchanalysirt. Die erhaltenen Zahlen bewiesen die Abwesenheit von Sauerstoff; Phosgen hatte also auch hier nicht gewirkt.

Erhitzte man aber das Melamin mit Phosgen im Rohr auf 100°, so trat eine vollständige Zerstörung der Substanz ein.

## Schluss.

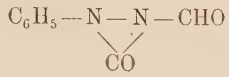
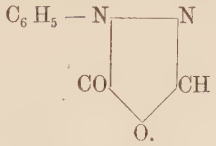
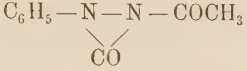
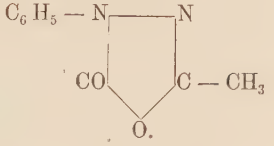
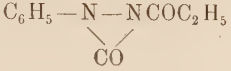
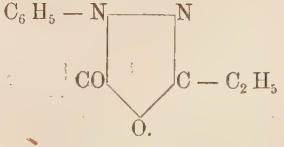
Abgesehen von theoretischen Gründen und der Nothwendigkeit, die Isomerie aufzuklären, ergiebt sich aus drei Momenten mit vollster Wahrscheinlichkeit die Berechtigung der neuen Constitutionsannahme.

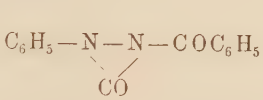
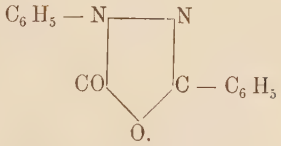
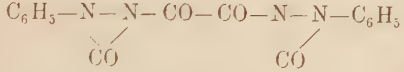
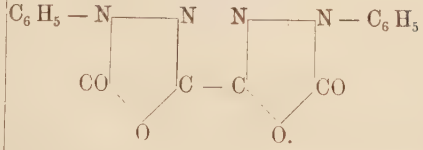
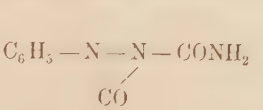
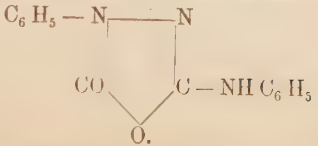
1. Auf Diphenylcarbazide wirkt Phosgen nur mit einer Carbonylgruppe ein, wie es die neue Auffassung auch nur ermöglicht; die alte Constitution liess erwarten, dass zwei Phosgenmolecüle in Reaction treten würden.
2. Das Verhalten des Acetylkörpers gegen Phosphorpentrachlorid beweist, dass in demselben nur ein bewegliches Sauerstoffatom vorhanden ist. Die ältere Auffassung musste deren zwei annehmen.
3. Es verhalten sich Körper gegen Phosgen neutral, in denen keine Ringbildung möglich ist, die aber nach der frühern Annahme reagiren müssten.

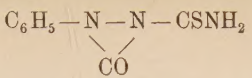
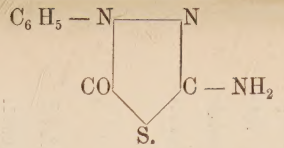
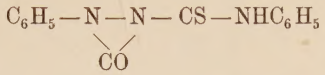
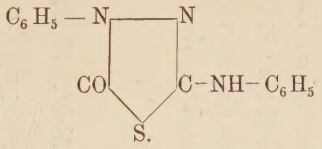
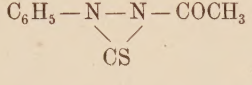
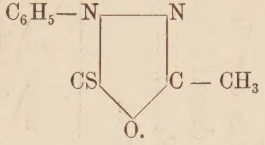
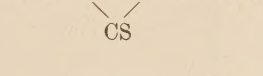
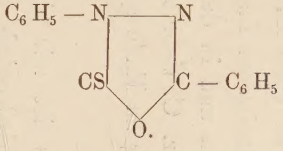
Auch die bereits früher dargestellten Verbindungen dürfen wir mit Bezugnahme auf die bewiesene Analogie[10]) im Lichte der neuen Vorstellung betrachten und in die Klasse der Biazolderivate einreihen. Die folgende Tabelle wird die Uebersicht erleichtern:

---

[10]) Cf. Reductionsversuch p. 45.

| Alter Name | Alte Formel | Neuer Name | Neue Formel |
|---|---|---|---|
| Formylphenyl-carbizin |  | Phenylbiazolon |  |
| Acetylphenylcar-bizin |  | Phenylmethyl-biazolon |  |
| Propionylphenyl-carbizin |  | Phenyläthylbia-zolon |  |

| Alter Name | Alte Formel | Neuer Name | Neue Formel |
|---|---|---|---|
| Benzoylphenyl-carbizin |  | Diphenylbia-zolon |  |
| Oxalyldiphenyl-dicarbizin |  | Diphenyldi-biazolon |  |
| Phenylcarbizin-carbonsäureamid |  | Phenylamido-biazolon | |
| Phenylcarbizin-carbonamid | | Phenylanili-dobiazolon |  |

| | | | |
|---|---|---|---|
| Phenylcarbizinthiocarbonsäureamid |  | Phenylamidothiobiazolon |  |
| Phenylcarbizinthiocarbonamid |  | Phenylanilidothiobiazolon |  |
| Acetylphenylsulfocarbizin |  | Phenylmethyl-$\psi$-thiobiazolon |  |
| Benzoylsulfocarbizin |  | Diphenyl-$\psi$-thiobiazolon |  |

Anm. Von A. Hillringhaus (Inaug.-Dissert. Berlin 1890) sind kürzlich mehrere Verbindungen erhalten worden, welche von ihm noch als Carbizine betrachtet werden, aber gleichfalls zu den Biazolderivaten zu rechnen sind.

Die vorliegende Arbeit wurde im Wintersemester 1889 zu 1890 im chemischen Laboratorium des pharmakologischen Instituts der Universität zu Berlin begonnen und in dem darauf folgenden Sommersemester im Dr. C. Scheibler'schen Laboratorium des Herrn Fiebig zu Ende geführt.

---

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Dr. Liebreich für sein gütiges Interesse, Herrn Dr. Freund für seine werthvolle Unterstützung und Herrn Fiebig für sein bereitwilliges Entgegenkommen an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

---

# Thesen.

I.

Für viele Reactionen giebt die Annahme einer Tautomerie bisher die einzig mögliche Erklärung.

II.

Die grosse Geschwindigkeit, welche aus der kinetischen Gastheorie für die Molecüle berechnet ist, bildet keinen Beweis gegen dieselbe.

III.

Im letzten Grunde sind alle Naturwissenschaften beschreibender Art.

# VITA.

Natus sum Felix Kuh Berolini pridie Id. Mart. anno h. s. sexagesimo septimo patre Guilelmo, matre Marianne e gente Mende. Parentibus praematura mors me orbavit. Fidei mosaicae addictus sum. Litterarum primordiis Berolini eruditus Potisdamiae gymnasium adii, quod octo per annos frequentavi. Maturitatis testimonio instructus a Vahlen rectore in numerum civium Friedericae-Guilelmae universitatis Berolinensis receptus sum. Ibi per sex semestria operam dedi chemiae et philosophiae, uno semestri interiecto, quod in Ruperto-Carolina universitate Heidelbergiensi studiis rerum naturalium deditus peregi.

Exercitationibus virorum praeclarissimorum Bunsen, Kundt, Liebermann, Liebreich, Rammelsberg interfui; praeceptores doctissimi mihi fuerunt, v. Bezold, Bunsen, Dilthey, du Bois-Reymond, Fischer, Fock, Friedheim, Freund, Gabriel, Glan, Klein, Kossel, Liebermann, Netto, Rammelsberg, Sell, Tschirch, Zeller, quibus omnibus optime de me meritis gratias ago maximas semperque habebo.